

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B32B 27/30

B32B 27/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97125252.1

[43]公开日 1998 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 1190618A

[22]申请日 97.9.30

[30]优先权

[32]96.10.4 [33]IT[31]MI96A002049

[71]申请人 奥西蒙特公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 G·毛罗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚四氟乙烯与基底复合的制品

[57]摘要

本发明涉及一种将薄膜或板状 PTFE 粘到金属或塑料基底上的方法, 包括 1) 通过喷砂使基底表面粗糙化; 2) 在薄膜或板状的 PTFE 上涂布一种由溶剂或水和 1, 1-二氟乙烯 (VDF) 与全氟丙烯 (HFP 构成氟基弹性材料的掺合物 (其中加入 PTFE) 的悬浮液; 在 330℃~400℃烧结; 3) 将已在步骤 2) 中处理过的 PTFE 部件用与 2) 中相同的氟基弹性材料悬浮液覆盖; 4) 再将基底 1 与按照 3) 的方法处理过的 PTFE 板的已处理过表面接触, 然后在温度为 150℃~200℃下压制此复体系。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、一种将薄膜或板状 PTFE 粘着到金属或塑料基底上的方法，包括：
 - 1) 通过喷砂使基底表面粗糙化；
 - 5 2) 在薄膜状或板状 PTFE 上涂布一种悬浮液，

该悬浮液含有一种溶剂或水和一种 1，1-二氟乙烯(VDF)与全氟丙烯(HFP)的氟基弹性材料的化合物，以及 PTFE，其中任选地存在四氟乙烯(TFE)，氟基弹性材料/PTFE 的重量比例为 80:20 至 20:80，较佳为 60:40 至 30:70，蒸发溶剂；在一个带有形状和尺寸都适合于容纳耦接有(复合)基底/PTFE 制品的腔体的坩埚

10 中于优选 340℃～380℃温度下烧结足够长的时间以烧结此材料，通常时间在 1'～10' 之间，优选在 1'～5'；然后冷却；

 - 3) 将已在步骤 2) 中经过处理的 PTFE 材料再覆盖与 2) 相同的氟基弹性材料悬浮液；
 - 4) 再将基底 1) 与按照 3) 的方式对其表面进行过处理的 PTFE 带材进行接触；然
 - 15 后在温度为 150℃～200℃，优选在 170℃～190℃下压制此复合体系。
- 2、根据权利要求 1 的粘着薄膜或板状 PTFE 的方法，其中的基底是金属或者塑料类本身或基于矿物填料、增强纤维类的复合材料。
- 3、根据权利要求 2 的粘着薄膜或板状 PTFE 的方法，其中塑料基底的熔点或软化点高于 150℃，较佳高于 190℃。
- 20 4、根据权利要求 1-3 的粘着薄膜或板状 PTFE 的方法，其中在步骤 3) 中的用氟基弹性材料掺合物的附加处理可以在基底 1 上进行，代替如 2) 中的在 PTFE 板上处理。
- 5、根据权利要求 1-4 的粘着薄膜或板状 PTFE 的方法，其中在步骤 2) 中指出的处理之前，PTFE 板用基于聚酰胺-酰亚胺和/或 PPS、聚醚砜、双马来酰胺、
- 25 聚酰亚胺的底漆进行处理。
- 6、根据权利要求 1-5 的粘着薄膜或板状 PTFE 的方法，其中在步骤 4) 中，在基底 1 为金属基底的情况下，则用底漆处理，这样当氟基弹性材料通过过氧化方式固化时，可使氟基弹性材料与金属的粘合更为容易。
- 7、根据权利要求 6 的粘着薄膜或板状 PTFE 的方法，其中底漆选自硅烷类、
- 30 氨基硅烷类、环氧树脂类。

聚四氟乙烯与基底复合的制品

5 本发明涉及到一种将 PTFE(聚四氟乙烯)粘合到各种自然基底上的方法。

可以认为 PTFE 是一种世界范围内公知的塑料, 由于其特有的性质使它在材料领域独具魅力。在它的各种性能中, 尤其受珍视的是对于极强侵蚀性物质在高温下也是化学惰性的。对于这种高化学惰性还兼有惊人的热稳定性, 这就可以在很宽的使用领域中使用, 通常在 $-200^{\circ}\text{C} \sim +260^{\circ}\text{C}$ 之间, 这在聚合物领域中是罕见的。

然而, PTFE 对基底无粘合力。为使 PTFE 具有这种性质在现有技术中已公知各种方法, 通常为使 PTFE 粘合到任何基底上, 必须化学侵蚀 PTFE。由于其特殊的耐化学性, 为进行这种处理采用基于溶解于氨、四氢呋喃(THF)等中的碱金属体系。除了操作这些物质的困难和危险之外, 这种处理对贮存后的使用条件和保持化合物的性质都极为敏感。

利用腐蚀体系的另一种供选择的方法包括使用 PTFE 的分散液和/或用在 PTFE 加工/熔融温下热稳定的聚合物配制的其它含氟聚合物, 例如 PAI(聚酰胺—酰亚胺)和/或对聚苯硫(PPS)。参见美国专利 4,252,859, 4,049,863 和 4,031,286。这种溶液, 例如用于厨具领域中的金属涂覆, 被局限于含水分散液体系且为极薄厚度如在 10 微米范围的情况。然而, 所得到的粘接强度不很高。并且, 事实上必须在高于 PTFE 熔点温度的条件下操作这对于金属基底不成问题, 但是当不同基底, 例如必须用塑料时, 这就有很大局限性。

会使要被粘合的含氟聚合物表面膨胀的基于含氟溶剂体系是公知的。参见专利申请号 WO96/20982, 其中提到通过在 CoF_3 作为催化剂条件下氟与氟之间的化学反应所制得的二聚物。粘合作用是通过在上述含氟溶剂中(1 小时, $300 \sim 343^{\circ}\text{C}$)制备 PFA 溶液(四氟乙烯共聚物与全氟丙基乙烯醚)而得到的。接着将 PFA 膜在 $225 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的所述溶液中浸泡 1 小时, 然后将这种膜放置在 PTFE 和所述择基底之间。要被粘接到基底上的 PTFE 薄片也必须浸泡到上述溶液中以得到良好效果。粘接作用是通过在 320°C 下压制各种层状结构 1 小时来要实现的。这种方法的缺点是需要在高温下长时间滞留; 并且需要使用适宜擦洗体系的溶剂。

在步骤 4) 中, 基底 1, 尤其是金属基底较佳提用底漆处理, 这样当氟基弹性材料用下面指出的过氧化方式固化时, 能释放出本发明的氟基弹性材料和金属之间的粘合力, 所述底漆通常是基于硅烷、氨基硅烷、环氧树脂等的底漆, 例如商品名为 MEGUM®V. 16510 的工业产品。

5 在步骤 2) 中加入到氟基弹性材料中的 PTFE 可以粉末的形式用于含水乳胶。所用 PTFE 一般的分子量为 1,000,000 ~ 20,000,000 , 较佳为 5,000,000 ~ 15,000,000 。经过部分分解处理的 PTFE 也可使用, 例如以得到分子量在 10,000 ~ 1,000,000 之间, 较佳在 100,000 ~ 500,000 之间。具有这些特征的聚合物可通过热处理高分子量的 PTFE 方法, 或通过如用 γ 射线辐射, 或直接通过利用链转移
10 剂进行聚合反应的途径制备。另一种方法, 可用使用填充有玻璃纤维和/或碳纤维的 PTFE, 其中纤维含量为 5 ~ 30% (重量), 较佳为 15 ~ 25%。PTFE 可以均聚物方式使用, 或以用少量通常 1 ~ 3 个碳原子的全氟烷基乙烯醚或六氟丙烯通过将 TFE 与上述共聚单体共聚作用来改性的 PTFE 方式使用。共聚单体的含量为 0.05 ~ 0.8% (重量), 较佳为 0.5 ~ 0.15% (重量)。

15 加入到步骤 2) 中的氟基弹性材料中的 PTFE 还可全部地或部分地用全氟聚合物代替, 例如共聚物 TFE/全氟烷基乙烯醚 (如 PFA 或 MFA), 任选地用全氟间二环杂环戊烯改性, 或者共聚物 TFE/全氟间二环杂环戊烯, 参见欧洲专利 633,257。

 制备步骤 2) 中的悬浮液的方法如下: 将带有上述各种添加物的氨基弹性材
20 料悬浮在溶剂中, 如甲乙酮, 然后加入 PTFE。所用溶剂是那些溶解 VDF-HFP 氟基弹性材料的物质, 任选地其中含有 TFE。应该提到的是通常为 3 ~ 10 碳原子的酮, 如丙酮、二乙酮、乙基异丙基酮等。在水悬浮液的情况下, 所有其它在下文中指出的添加剂都可以加入到 PTFE 乳胶和本发明的氨基弹性材料的混合物中。

25 步骤 2) 中处理用的 PTFE 板材的 PTFE 具有 1,000,000 到 20,000,000 之间的分子量, 且不进行辐射, 或者用上面指出的那些相同类型的纤维进行填充, 和/或用硫化钨填充; 填料量通常在 5 ~ 20% (重量) 范围, 较佳在 5 ~ 10% (重量) 范围。片材的 PTFE 可以是均聚物, 或者优选地用少量通常为 1 ~ 3 碳原子的全氟烷基乙烯基醚, 或用六氟丙烯通过将 TFE 与上述涉及到的共聚单体进行共聚合
30 反应来改性的 PTFE。共聚单体含量通常为 0.05 ~ 0.8% (重量), 较佳为 0.5 ~

0.15% (重量)。

用于步骤 2) 中的氟基弹性材料按照本领域公知的方法制备, 如参见专利 US4,259,463, EP684,276, 在此结合入本文供参考。VDF 含量通常为 40 ~ 68% (重量), HFP 含量为 20 ~ 50%, TFE 含量 (当其存在时) 可以达到 40% (重量)。

5 步骤 2) 中的氟基弹性材料化合物包括氟基弹性材料交联所需的试剂。如果此固化是离子型, 则制备是通过加入 100 重量份的橡胶 (phr) (本发明的氟基弹性材料)、1 ~ 5 份的交联剂, 如双酚 AF; 1 ~ 5 份的加速剂, 如 Onio-有机化合物, 或 1 ~ 5phr 的交联剂与加速剂的加成物。此外还存在 1 ~ 40 份的一种或多种酸受体, 和 0.5 ~ 10 份的一种或多种碱性化合物 (通常为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和
10 MgO), 通常 5 ~ 60phr 的填料 (如碳、二氧化硅、染料) 也可存在。这些化合物为本领域所熟知, 如记载于上述专利中。

如果固化是过氧化型的, 由此聚合物通常含有碘或溴, 其含量相对于聚合物总重量通常在 0.001 ~ 5% 重量范围, 且化合物的固化是采用过氧化物, 通常为二烷基过氧化物, 如二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、二苄氧基过氧化物等;
15 固化活性助剂 (通常在 0.5 ~ 10% 重量), 如三烯丙烯腈脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基亚磷酸酯等; 上述填料。参见欧洲专利说明书 683,149。

在步骤 2) 或 3) 中的悬浮体用量范围通常在 100 ~ 200 微米范围。用本发明方法制得的复合材料是新颖的, 且发现作为轴密封材料的特殊用途。本申请人通过实验发现本发明的复合材料当与加有极性化合物 (如醇类、胺类) 的油一起
20 使用时, 显示出意想不到的优良的耐化学性。

现有技术中的复合材料, 如那些通过浸蚀 PTFE 片材所制得的 (溶解在氨或 THF 中的碱金属) 具有差的耐化学性。

下面的实施例仅用于具体说明目的, 并不对本发明的范围构成限制。

实施例

25 制备表面基底

铸铁板和/或 PPS 板 (RYTON^(R)) 用 Al_2O_3 (60 目) 喷砂, 在喷砂机中的滞留时间为 30 ~ 40 秒。在所述喷砂机中, 压缩空气喷枪以 4 大气压使用。在铸铁 (碳钢) 情况下, 喷砂阶段后接着用甲乙酮清洗。

制备化合物

30 按照 ASTM D 3182 标准制备此化合物。所有成份 (彼此之间预混) 在敞开

式混合器中加入到含氟弹性体中，且将所得到的混合物搅匀 7-8 分钟。经过 24 小时放置后，通过将此掺合物在混合机中经过 6 次来再次均质化。

制备悬浮液

- 5 此悬浮体是通过将氟基弹性体化合物（切成小块状）引入到甲乙酮中而制备。所制得的混合物在一罐式驱动机中搅匀 4 小时，并经过这阶段后，装入 PTFE。

涂布此悬浮液

如上制备的悬浮液采用公知技术涂布，优选地使用涂辊，这样可以得到具有最终厚度的均匀膜层，此最终厚度经干燥后等于 100 ~ 200 微米。

剥离试验

- 10 按照 ASTM D413 标准，采用 INSTRON^(R) dynamometer 进行粘着性试验。该试验是通过施加力进行的，连续地记录所施力的数值，这样使制做的粘着表面分离。在进行实验之前的两表面的分离速度就已确定，此数值在整个实验中保持恒定。

- 15 粘着力数值以所测得的瞬间应力表达，并通过将所得到的每个力曲线的最大值和最小值作平均计算来确定结果。每次剥离试验的数值都以列表方式给出，并以牛顿/毫米表示，每个数值都是四次实验的平均值。

进行此试验所用的铸铁和/或聚硫板的规格如下：25mm × 60mm × 2mm。PTFE 板的规格为：25mm × 90mm × 1mm。在进行试验的过程中，两个粘着表面的分离速度等于 0.08 毫米/秒。

20 实施例 1（比较例）

在水中的 PTFE 悬浮液

成份	% (重量)
N-甲基吡咯烷酮	6
三乙醇胺	2
25 PTFE (Algoflon ^(R) D60 T11)	22
聚酰胺-酰亚胺树脂	5
沉淀 SiO ₂	2
Triton ^(R) X100	1
聚苯硫	5
30 糠醇	4

H₂O

53

- 用上述的组合物构成的底漆涂布在 PTFE 板[它是分子量为 10,000,000 的均聚物, 并掺有 5% (重量) 的玻璃纤维和 5% (重量) 的 MoS₂, 是用于制造轴密封材料的典型组合物]上, 再将所得到的膜在烘箱中于 50 °C 下干燥 15 秒。然后将经
- 5 这样处理过的 PTFE 板在 360 °C、20 巴的压缩压力中与铸铁板一起烧结 3 秒, 该铸铁板已预先喷砂, 并用甲乙酮清洗过。用在此分散液中的 PTFE 是由于链中存在 0.1% (重量) 的 HFP 而改性的 PTFE。剥离试验的结果记载于表中。

实施例 2 (比较例)

<u>底漆 (溶剂基料)</u>		% (重量)
10	成分	28
	化合物 A	28
	PTFE(Algoflon ^(R) L 206)	44
	甲乙酮	
	化合物 A 具有下列组成:	
15	氟基弹性材料 TECNOFLON ^(R)	100
	(VDF 60.9%重量, HFP 磷 30.1%重量)	
	用于 M1 的 TECNOFLON ^(R) (双酚 AF 50%)	4phr
	用于 M2 的 TECNOFLON ^(R)	2.5phr
	(氯化二苯苄基-N-二乙氨基磷 30%)	
20	TREMIN ^(R) 283 600 EST	
	(用环氧硅氧烷处理过的硅灰石)	50phr
	Ca(OH) ₂	6phr
	MgO	6phr
	聚苯硫	130phr

- 25 用上面底漆处理与实施例 1 相同类型的 PTFE 板。制备复合 PTFE/金属的步骤与实施例 1 相同。

剥离试验结果记录在表中。

实施例 3 (比较例)

含有聚酰胺-酰亚胺和 PTFE 的水基的底漆 A1

30	成分	% (重量)
----	----	--------

	N-甲基吡咯烷酮	6
	三乙醇胺	2
	PTFE (ALGOFLON ^(R) D60 T111)	25
	聚酰胺-酰亚胺树脂	5
5	SiO ₂	2
	TRITON ^(R) × 100	1
	糠醇	4
	H ₂ O	55
	<u>底漆 B1 (溶剂基)</u>	
10	成份	% (重量)
	化合物 B	28
	PTFE ALGOFLON L206	28
	甲乙酮	44

此化合物 B 具有下面组成:

15	氟基弹性体 TECNOFLON ^(R) 三元共聚物	100phr
	Drimix (三烯丙基异氰脲酸酯 75%重量)	5phr
	Luperco ^(R) 101 XL	2.5phr
	[2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧)己烷 45%]	
	Tremin ^(R) 283 600 est	50phr
20	ZnO	10phr

处理与实施例 1 相同类型的 PTFE 板, 先用底漆 A1, 接着在烘箱中于 50 ℃ 下干燥所制得的膜, 再用底漆 B1 处理。铸铁板在经过喷砂、用甲乙酮洗涤, 并用 MEGUM ^(R) V 16510 膜覆盖后, 再用底漆 B1 处理。制备复合金属/PTFE 的步骤与实施例 1 相同。

- 25 所用的氟基弹性材料 TECNOFLON ^(R) 三元共聚物的分子组成(重量)为: 42.8% VDF、32.3% HFD 和 24.9% TFE。溴和碘的重量百分组成分别是 0.40% 和 0.11%。此剥离试验结果记录在表中。

实施例 4

底漆 A1 (例 3 的底漆 A1)

- 30 底漆 B2 (溶剂基质)

成份	% (重量)
化合物 B (即实施例 3)	28
PTFE (ALGOFLON ^(R) 25GL)	28
甲乙酮	44

5 处理与实施例 1 相同类型的 PTFE 板, 先用底漆 A1, 然后在 50 °C 的压力通风炉中干燥制得的膜 15 秒, 再用底漆 B2 处理。在第二层膜的空气中干燥后, 将此板在压缩压力中于 360 °C、20 巴下烧结 3 秒。经室温冷却后, 将已经这样处理过的 PTFE 板用 50% (重量) 的化合物 B 于 MEK 的悬浮液涂覆, 再将制得的膜于空气中干燥。

10 碳钢板经喷砂和用甲乙酮清洗后, 再用 MEGUM^(R) V 16510 薄膜 (100 微米) 覆盖。用于制备悬浮液的 PTFE 的分子量约 10,000,000, 其中填充了 25% (重量) 的玻璃纤维。

经处理过的两种基底在压缩压力于 190 °C 下模压成型 3 秒, 剥离试验的结果记录于表中。

15 实施例 5

底漆 A1 (实施例 3 的底漆 A1)

底漆 B3 (溶剂基料)

成份	% (重量)
化合物 B (即实施例 3 的)	28
20 PTFE[Algoﬂon ^(R) L 206]	28
甲乙酮	44

此复合的金属/PTFE (复合层) 按实施例 4 方式制备。用于制备悬浮液的 PTFE 是具有约 100,000 到约 500,000 平均分子量的照射 PTFE。剥离试验结果记录于表中。

25 实施例 6

底漆 A1 (实施例 3 的底漆 A1)

底漆 B4 (溶剂基料)

成份	% (重量)
化合物 B (实施例 3 的)	28
30 改性的 PTFE(ALGOFLON ^(R) F3140)	28

用于制备复合 PTFE/金属的步骤与实施例 4 相同。用于制备悬浮液的 PTFE 是一种改性的 PTFE (0.1% (重量) 的全氟丙基乙烯醚)。剥离试验结果记录于表中。

5 实施例 7

溶剂基质的底漆 1 (实施例 2 的底漆)

溶剂基质的底漆 2

	成份	% (重量)
	化合物 C	50
10	甲乙酮	50

化合物 C 具有下列组成:

	TECNOFLON ^(R) 共聚物	100phr
	用于 M1 的 TECNOFLON ^(R)	4phr
	用于 M2 的 TECNOFLON ^(R)	2.5phr
15	Tremmin ^(R) 283 600 (环氧硅氧烷)	50phr
	Ca(OH) ₂	6phr
	MgO	3phr

用底漆 1 处理与实施例 1 相同类型的 PTFE 板, 所制得的膜在空气中干燥。

如同在实施例 4 中一样, 经如此处理的板先烧结, 再经冷却后用底漆 2 覆盖, 接着于压缩压力下于 190 °C 与铸铁板一起模压成型 8 秒。该铸铁板已预先喷砂并用甲乙酮清洗过。此 TECNOFLON^(R) 共聚物和底漆中的 PTFE 与实施例 2 中的相同。剥离试验结果记录于表中。

实施例 8

在此例中, 使用与实施例 7 相同的底漆和相同的步骤。唯一的区别在于用聚苯硫代替金属基底。剥离试验结果记录于表中。

实施例 9

重复实施例 4, 用聚苯硫板代替碳钢板。剥离试验结果记录在表中。

实施例 10

水基底漆

30	成份	% (重量)
----	----	--------

	TECNOFLON ^(R) 三元共聚物乳胶 (50%重量)	50
	Luperco ^(R) 101 XL	1.0
	Drimix ^(R)	0.8
	PTFE(ALGOFLON ^(R) D60 T11)	47.7
5	含氟表面活性剂 FORAFAC ^(R) 1110/D	0.5

用上述底漆处理与实施例 1 相同类型的 PTFE 板, 再将所制得的膜层在空气压力通风炉中于 50 °C 下干燥 15' 秒。

采用与实施例 4 相同的条件, 将已处理过的板先在压力下烧结, 再用上述的底漆处理, 接着经 50 °C 的炉中通风干燥 15 分钟后, 在压缩压力中与碳钢板一起模压成型, 该碳钢板已预先喷砂、用甲乙酮清洗, 并用 MEGUM ^(R) V 16510 覆盖。所用的含氟弹性材料的组成为: 43.1%重量的 VDF, 32.1%的 HFP 和 24.8%的 TFE。溴和碘的百分含量分别是 0.45 和 0.09。

剥离试验结果记录于表中。

实施例 11

15 水基底漆

	成分	% (重量)
	TECNOFLON ^(R) 三元共聚物乳胶 (50%重量)	50
	Luperco ^(R) 101 XL	0.8
	Drimix ^(R)	1.0
20	PTFE(Algoflon ^(R) D 60 T11)	25
	乳胶 (56%重量)	22.7
	(含有 96.5%摩尔 TFE 的 TFE 和/全氟甲基乙烯醚的共聚物)	
	含氟表面活性剂 FORAFAC ^(R) 1110/D	0.5

按照与实施例 10 相同的步骤制备此复合材料。并且氟基弹性材料与实施例 10 的相同。剥离试验的结果记录于表中。

实施例 12

重复实施例 4, 使用 PTFE 板代替 PTFE 均聚物, 通过将 TFE 与丙基乙烯基醚聚合制备 TFE 共聚物, 丙基乙烯基醚在最终聚合物中的含量为 0.1% (重量)。

使用与实施例 4 相同的步骤和相同的条件, 然而在压力中进行烧结是在 340 °C, 而不是 360 °C。剥离试验结果记录在表中。

表 剥离实验

	粘合力 N/mm
实施例 1 (比较)	不粘着*
实施例 2 (比较)	0.4
实施例 3 (比较)	0.6
实施例 4	1.8
实施例 5	1.5
实施例 6	1.9
实施例 7	1.0
实施例 8	1.1
实施例 9	1.6
实施例 10	1.0
实施例 11	1.5
实施例 12	1.9